

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-214547

(43)Date of publication of application : 24.08.1993

(51)Int.Cl.

G23C 18/18

G11B 7/26

(21)Application number : 04-042082

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 31.01.1992

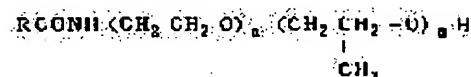
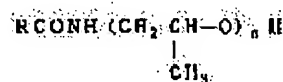
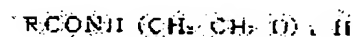
(72)Inventor : TSUCHIYA MASAO

(54) ELECTROLESS PLATING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To deposit a uniform metallic film on the surface of a photo-resist by treating the photo-resist surface with a soln. of specified compds., then making a catalyst adsorbed on the surface and dipping the photo-resist in an electroless plating bath.

CONSTITUTION: A substrate coated with a photo-resist is dip-coated by using a soln. of the compd. having a structure shown by formula I. In formula I, R is a 1 or more than 1C, preferably 8 to 20C alkyl group or an alkyl group having an aromatic group, and n is ≥ 1 or preferably 2 to 5. The coated substrate is then treated with a tin-palladium activator to make a catalyst adsorbed on the photo-resist surface. The resulting substrate is then dipped in a electroless plating bath to deposit a metallic film of Ni, etc., on the photo-resist surface. A propylene oxide or ethylene oxide-propylene oxide copolymer-containing compound shown by formula II instead of ethylene oxide in the structure of the compd. of formula I is also available for dip-coating the substrate.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

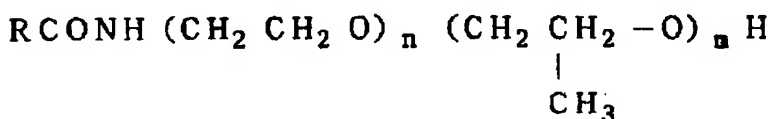
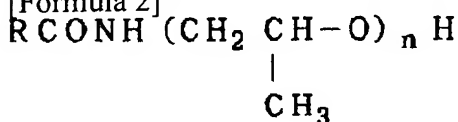
[Claim(s)]

[Claim 1] The nonelectrolytic plating approach characterized by to be the approach of performing nonelectrolytic plating to the front face of the base which applied the positive type photoresist beforehand, to process with a tin-palladium system activator, to make a catalyst stick to this photoresist front face after pretreating with the solution of one or more compounds chosen from among the compounds which have the structure expression showing this photoresist front face below, to be immersed in a nonelectrolytic plating bath after an appropriate time, and to deposit a metal coat on this photoresist front face. (1)

[Formula 1] The compound which has the structure expression of $RCONH(CH_2CH_2O)_nH$. However, R is an alkyl group which has eight or more alkyl groups [20 or less] or an aromatic series radical desirably one or more carbon numbers, and n is the number of 2-5 desirably one or more.

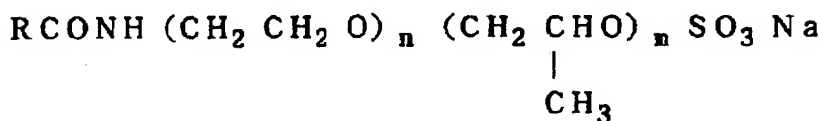
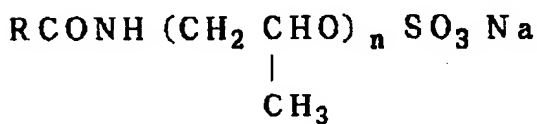
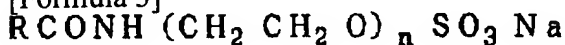
(2) The compound which has the following structure expression which used the copolymer of propylene oxide or ethyleneoxide, and propylene oxide instead of the ethyleneoxide in a structure expression of the above (1).

[Formula 2]



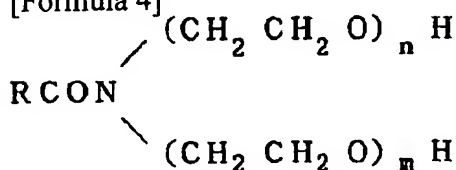
(3) The compound which has the following structure expression which permuted hydrogen incidental to the above (1) or the alkyl oxide in a structure expression of (2) by the sulfone radical.

[Formula 3]



(4)

[Formula 4]

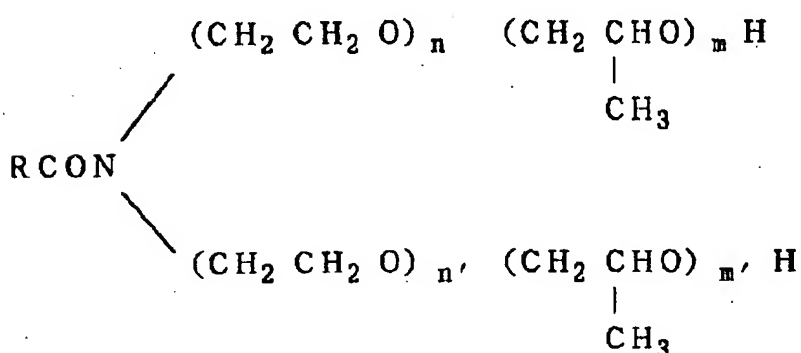
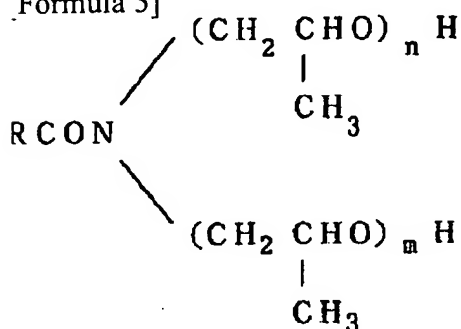


THIS PAGE BLANK (USPTO)

The compound which has *****. However, R is an alkyl group which contains the alkyl group or aromatic series radical of 8-20 desirably one or more carbon numbers, and n and m are one or more numbers.

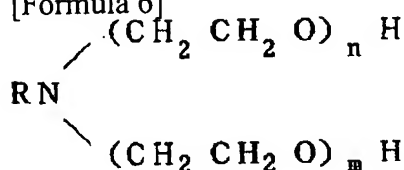
(5) The compound which has the following structure expression which used the copolymer of propylene oxide or ethyleneoxide, and propylene oxide instead of the ethyleneoxide in a structure expression of the above (4).

[Formula 5]



(6)

[Formula 6]

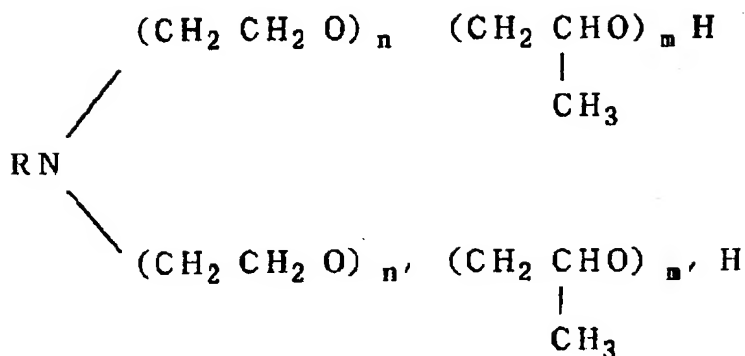
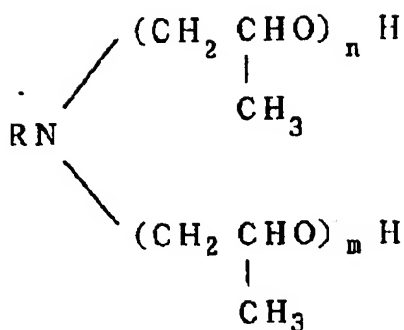


The compound which has *****. However, R is an alkyl group which contains the alkyl group or aromatic series radical of 8-20 desirably one or more carbon numbers, and n and m are one or more numbers.

(7) The compound which has the following structure expression which used the copolymer of propylene oxide or ethyleneoxide, and propylene oxide instead of the ethyleneoxide in a structure expression of the above (6).

[Formula 7]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

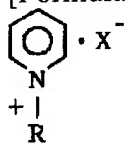


(8)

[Formula 8] The compound which has the structure expression of R1 CONR two R3. However, R1 -R3 It is a with a carbon numbers of one or more alkyl group.

(9) The compound which has the structure expression of pyridinium halide.

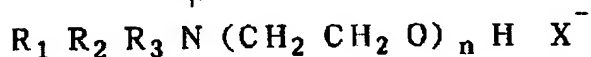
[Formula 9]



However, R is a with a carbon numbers of one or more alkyl group.

(10)

[Formula 10]



The compound which has the becoming structure expression. However, R1 -R3 It is a with a carbon numbers of one or more alkyl group, n is one or more numbers, and X is a halogen.

(11)

[Formula 11] R1 NH(CH2) n-Si (R2 O)3 -- the compound which has a structure expression. However, R1 It is the alkyl group which has hydrogen or an amino group, and is R2. It is the alkyl group of 1 or 2 desirably one or more carbon numbers, and n is one or more numbers.

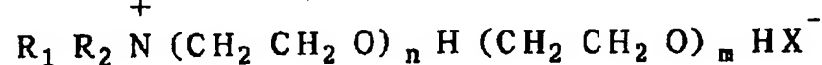
(12)

[Formula 12]

RNH(CH2) n Si(CH3) n m (CH3 O) -- the compound which has a structure expression. However, R is an alkyl group which has hydrogen or an amino group, n is the number of 1 or 2, and m is a number used as 1, when n is 1 and 2 and n are 2.

(13)

[Formula 13]

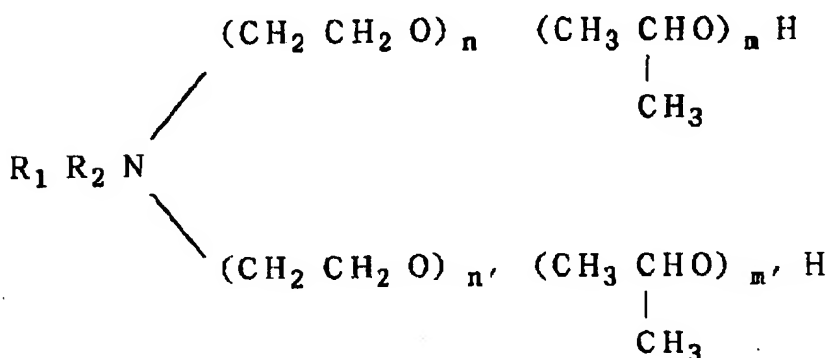
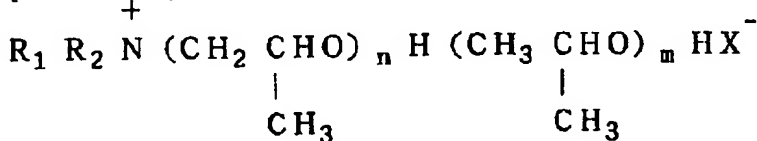


THIS PAGE BLANK (USPTO)

The compound which has the becoming structure expression. However, R₁ And R₂ is a with a carbon numbers of one or more alkyl group or an aromatic series radical, X is a halogen, and n and m are one or more numbers.

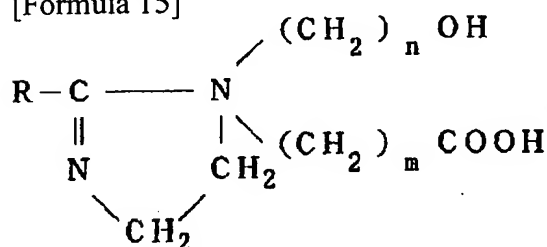
(14) The compound which has the following structure expression which used the copolymer of propylene oxide or ethyleneoxide, and propylene oxide instead of the ethyleneoxide in a structure expression of the above (13).

[Formula 14]



(15) The compound which has the structure expression of a benzalkonium betaine.

[Formula 15]



However, R is an alkyl group which contains the alkyl group or aromatic series radical of 8-20 desirably one or more carbon numbers, and n and m are one or more numbers.

(16)

[Formula 16] The compound which has the structure expression of RNH(CH₂)_nNH₂. However, R is an alkyl group containing a with a carbon numbers of one or more alkyl group or an aromatic series radical, and n is one or more numbers.

(17)

[Formula 17] The compound which has the structure expression of RPO₄ H. However, R is an alkyl group which contains the alkyl group or aromatic series radical of 8-20 desirably one or more carbon numbers.

(18)

[Formula 18] The compound which has the structure expression of RO(CH₂ CH₂ O)_n PO three H₂. However, R is an alkyl group which contains the alkyl group or aromatic series radical of 8-20 desirably one or more carbon numbers, and n is one or more numbers.

(19)

[Formula 19] The compound which has the structure expression of {RO(CH₂ CH₂ O)}₂ PO₂ H. However, R is an alkyl group which contains the alkyl group or aromatic series radical of 8-20 desirably one or more carbon numbers, and n is one or more numbers.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of giving electroless nickel plating to the base with which the positive type photoresist film which has a predetermined pattern is formed, concerning the nonelectrolytic plating approach. It is related with the pretreatment approach performed in advance of nonelectrolytic plating processing in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] A nonelectrolytic plating method is an approach of depositing a metal or an alloy in autocatalysis on the front face of the galvanized body, by returning a metal ion with the reducing agent contained in the solution unlike the electrolysis plating based on the electrochemical reduction reaction of the metal in a cathode surface.

[0003] By making a suitable catalyst adsorb, this nonelectrolytic plating method can deposit a metal also on the surface of an insulating material, and is applied to various technical fields. For example, it is applied to formation of the circuit pattern in a printed circuit, formation of the nonmagnetic substrate film on through-hole plating and the aluminum system substrate for hard disks, electromagnetic wave shielding of a computer case, etc.

[0004] Original recording (La Stampa) production for manufacturing an optical disk especially is also one of the leading Field of application. In the general original recording production process of an optical disk, a photoresist is applied on the substrate which consists of a glass plate ground first, and the photoresist layer which has predetermined patterns, such as a signal pit and a guide slot, by the selective irradiation and development of a laser beam is formed. then, a conductor -- pass-izing processing and electrocasting processing -- a metal master is produced. This metal master can be set to a direct injection molding machine, and it can be used as La Stampa. the conductor which mentioned the nonelectrolytic plating method above -- it is applied to-izing processing, and a metal coat is formed in the front face of a non-conductive photoresist layer, conductivity is given, and electrocasting processing is enabled.

[0005] As a metal which may deposit by the nonelectrolytic plating method, some classes, such as silver, copper, and nickel, are known. for example, the conductor in the original recording production process of the optical disk mentioned above -- in-izing processing, the nickel with which a metal coat with a big degree of hardness with few defects of a pinhole etc. is obtained is effective.

[0006] By the way, in order to form a metal coat by the nonelectrolytic plating method on the surface of a nonmetal generally, the catalyst which serves as a start point of a metal deposit reaction on a front face as the pretreatment is made to adsorb, and the method of depositing a metal by making this into a nucleus is taken. It is the so-called activation. Therefore, it becomes maximum Important as pretreatment of nonelectrolytic plating how a catalyst is made to adsorb.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] For example, when it deposits nickel etc., it is common to make the colloid of palladium adsorb as a catalyst mentioned above. In order to make the nucleus of this palladium adsorb in recent years, the tin-palladium system activator called tin, and a solution including both of palladium and the so-called catalyst is used. In this catalyst, palladium exists, after having been covered by the protective colloid of tin ion, and it has the advantage of being hard to produce settlings.

[0008] However, if this catalyst is used, it cannot necessarily be activated on any front faces. For example, since it is hard to stick to the colloid of palladium the way things stand in the case of the injection-molded product of ABS plastics, it is necessary to etch that front face lightly with chromium-sulfate acid mixed liquor etc. Very detailed irregularity arises on a front face by this etching processing, and adsorbent [of a catalyst] is improved.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0009] moreover -- even if it gives the tin-palladium system activator compared and mentioned above also in the original recording production process of the optical disk mentioned above when processing of what was not performed to the front face of a positive type photoresist layer, either -- the amount of adsorption of the catalyst to a front face -- few -- the whole surface -- it is difficult to obtain a uniform metal coat. For this reason, performing etching processing using the chromium-sulfate acid mixed liquor mentioned above is also considered. However, since it is not general so strong, the chemical resistance of a positive type photoresist exfoliates easily, or it is dissolved, and uniform etching is difficult. In addition, if the photoresist used for the photoresist used for original recording production of an optical disk or semi-conductor manufacture has the very detailed pattern and etching processing is performed, it is [**** which this detailed pattern damages] and is not desirable.

[0010] Therefore, pretreatment or surface treatment processing for making adsorption of a catalyst easy, without doing damage mentioned above on the photoresist front face is important, and this invention aims at offering the effective means for the reason.

[0011]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring in order to attain the purpose mentioned above, by pretreating with the solution containing the compound which has the specific molecular structure for the front face of a positive type photoresist, this invention person could perform activation by the tin-palladium system activator also on the front face of a positive type photoresist easily, and found out that uniform nonelectrolytic plating became possible. The pretreatment approach of the nonelectrolytic plating concerning this invention is proposed based on this knowledge. That is, it rinses, after being immersed into the solution containing at least one of the compounds which enumerate below the front faces of a positive type photoresist in which the predetermined pattern was formed beforehand or applying by the approach of a spray etc. Then, the tin-palladium system activator or salt which uses a hydrochloric acid as a principal component is processed and rinsed with the tin-palladium system activator used as a principal component. Furthermore, after processing the front face concerned with a predetermined acid or alkali and removing a part for unnecessary tin, the substrate with which the photoresist mentioned above in the nonelectrolytic plating organ bath was formed is immersed, and it is characterized by depositing a metal coat in homogeneity.

[0012] There are about 19 kinds of compounds suitable for pretreatment or surface treatment processing mentioned above, and they are enumerated below.

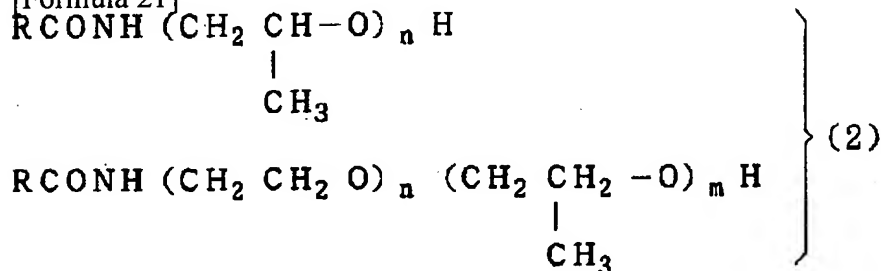
[0013] (1) The compound N-polyoxy alkyl alkylamide which has the structure first expressed [1st] with the following chemical formula 1 is mentioned. However, the inside R of a chemical formula 1 is the alkyl group which has eight or more alkyl groups [20 or less] or an aromatic series radical desirably one or more carbon numbers, and n is the number of 2-5 desirably one or more.

[Formula 20]

$\text{RCONH}(\text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ O})_n \text{H}$ (1)

[0014] (2) Among the above-mentioned chemical formula 1, it is expressed with the following chemical formula 2 which used the copolymer of propylene oxide or ethyleneoxide, and propylene oxide instead of ethyleneoxide, and a compound is also useful.

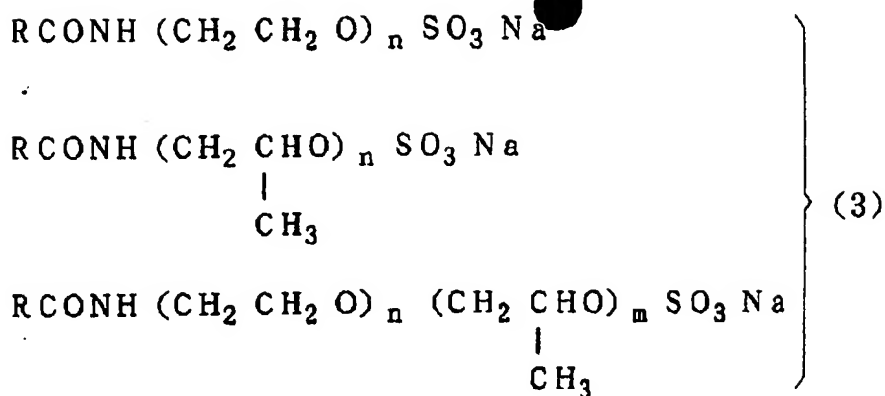
[Formula 21]



[0015] (3) In an above-mentioned chemical formula 1 or an above-mentioned chemical formula 2, compound polyoxy alkyl alkylamide SARUFONETO expressed with the following chemical formula 3 which permuted hydrogen incidental to alkyl oxide by the sulfone radical can also be used.

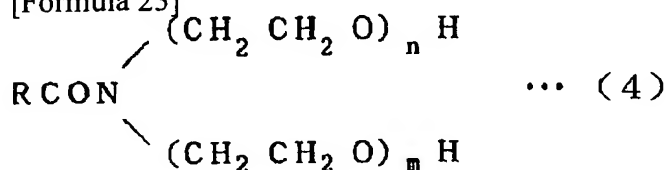
[Formula 22]

THIS PAGE BLANK (USPTO)



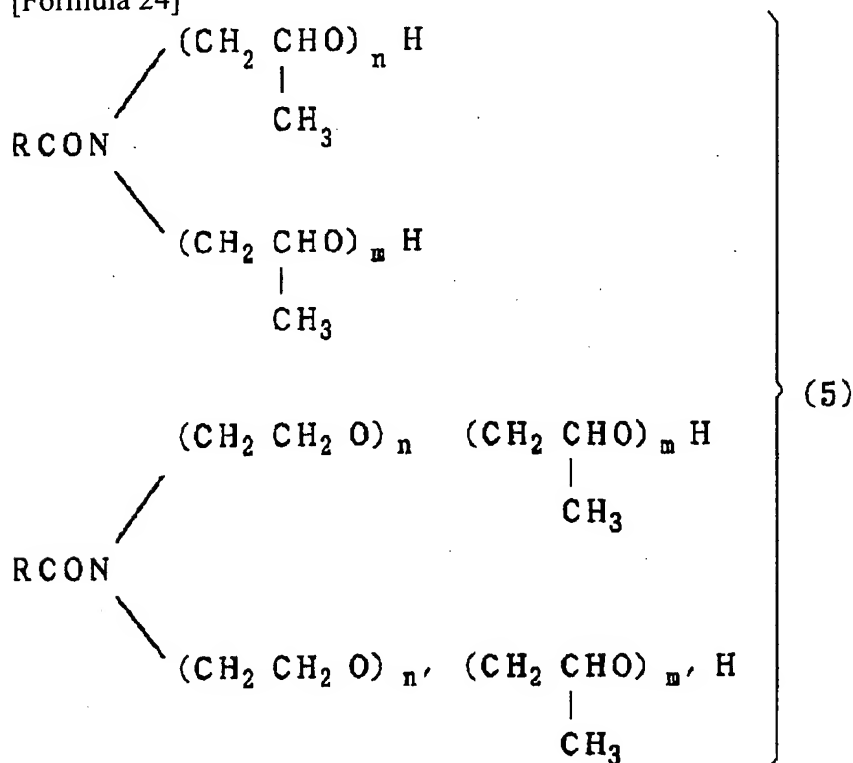
[0016] (4) The compound NN bis-polyoxy alkyl alkylamide which has the structure expressed with the following chemical formula 4 can also be used. However, R is an alkyl group which contains the alkyl group or aromatic series radical of 8-20 desirably one or more carbon numbers, and n and m are one or more numbers.

[Formula 23]



[0017] (5) The compound expressed with the following chemical formula 5 which used the copolymer of propylene oxide or ethyleneoxide, and propylene oxide instead of ethyleneoxide can also be used among the above-mentioned chemical formula 4.

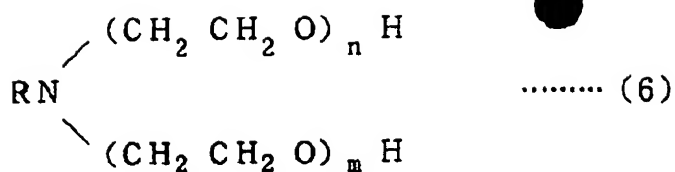
[Formula 24]



[0018] (6) The compound NN bis-polyoxy alkyl alkylamine which has the structure expressed with the following chemical formula 6 can be used. However, R is an alkyl group which contains the alkyl group or aromatic series radical of 8-20 desirably one or more carbon numbers, and n and m are one or more numbers.

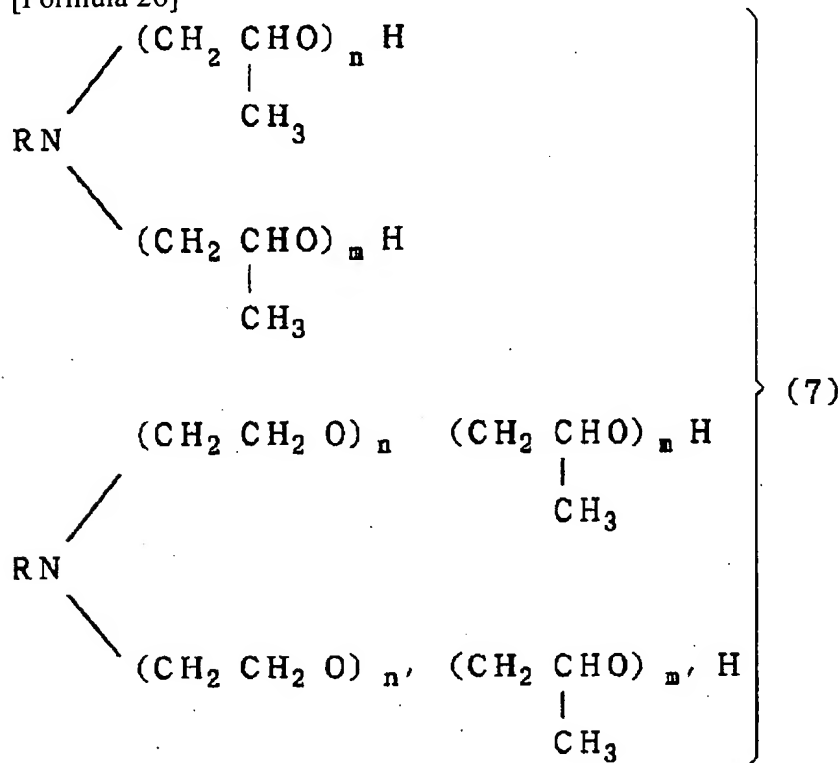
[Formula 25]

THIS PAGE BLANK (USPTO)



[0019] (7) The compound expressed with the following chemical formula 7 which used the copolymer of propylene oxide or ethyleneoxide, and propylene oxide instead of ethyleneoxide can be used among the above-mentioned chemical formula 6.

[Formula 26]



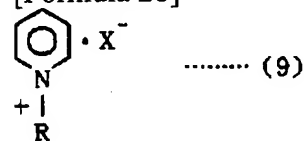
[0020] (8) The compound NN dialkyl alkylamide which has the structure expressed with the following chemical formula 8 can be used. However, R1 -R3 It is a with a carbon numbers of one or more alkyl group.

[Formula 27]

R1 CONR two R3 (8)

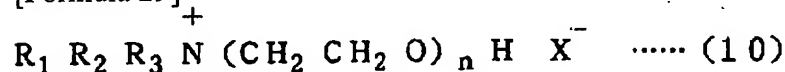
[0021] (9) The compound alkyl pyridinium halide which has the structure expressed with the chemical formula 9 shown below can be used. However, R is a with a carbon numbers of one or more alkyl group.

[Formula 28]



[0022] (10) The compound trialkyl polyoxy alkylamine halide which has the structure expressed with the following chemical formula 10 can be used. However, R1 -R3 It is a with a carbon numbers of one or more alkyl group, n is one or more numbers, and X is a halogen.

[Formula 29]



[0023] (11) The compound amino alkyl silane which has the structure expressed with the following chemical formula 11 can be used. However, R is an alkyl group which has hydrogen or an amino group, and n is one or more numbers.

[Formula 30]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RNH(CH₂)_n-Si(CH₃)₃ (CH₃ O) (11)

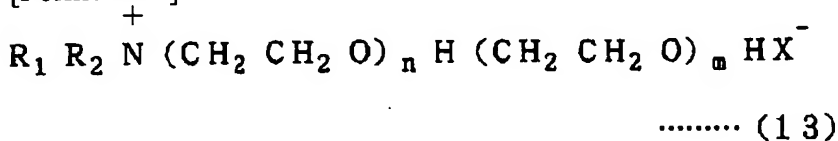
[0024] (12) The compound which has the structure expressed with the following chemical formula 12 can be used. However, the inside R of a chemical formula 12 is the alkyl group which has hydrogen or an amino group, n is the number of 1 or 2, and m is a number used as 1, when n is 1 and 2 and n are 2.

[Formula 31]

RNH(CH₂)_n Si(CH₃)_n m (CH₃ O) (12)

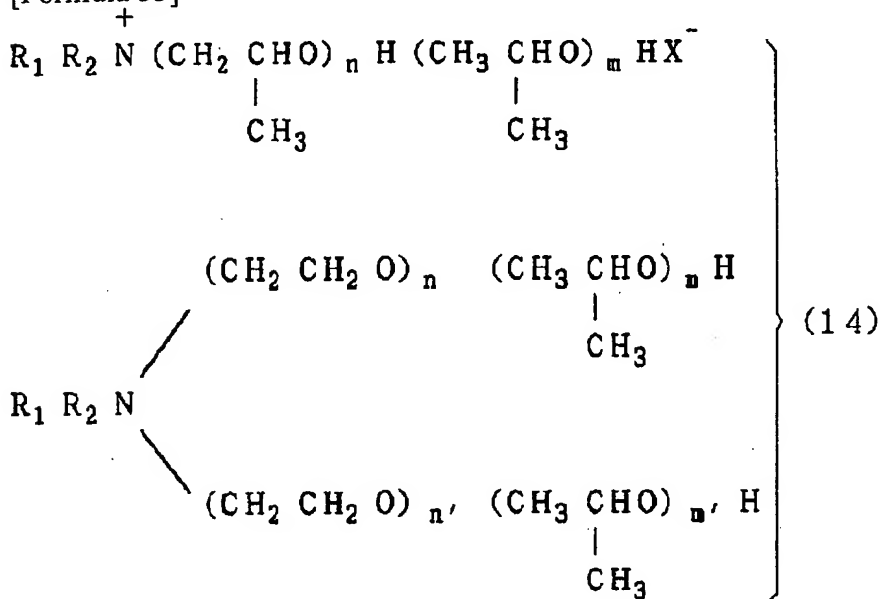
[0025] (13) The compound NN bis-polyoxy alkyl NN dialkyl amine halide which has the structure expressed with the following chemical formula 13 can be used. However, the inside of a chemical formula 13 and R₁ And R₂ It is a with a carbon numbers of one or more alkyl group or an aromatic series radical, X is a halogen, and n and m are one or more numbers.

[Formula 32]



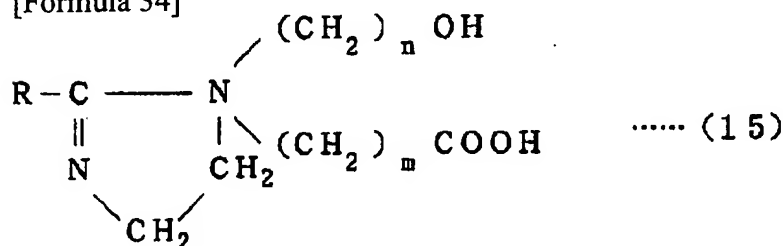
[0026] (14) The compound expressed with the following chemical formula 14 which used the copolymer of propylene oxide or ethyleneoxide, and propylene oxide instead of ethyleneoxide can also be used among the above-mentioned chemical formula 13.

[Formula 33]



[0027] (15) The compound alkyl benzalkonium betaine which has the structure expressed with the following chemical formula 15 can be used. However, the inside R of a chemical formula 15 is the alkyl group which contains the alkyl group or aromatic series radical of 8-20 desirably one or more carbon numbers, and n and m are one or more numbers.

[Formula 34]



[0028] (16) The compound N alkyl alkyl diamine which has the structure expressed with the following chemical formula 16 can be used. However, the inside R of a chemical formula 16 is an alkyl group containing a with a carbon numbers of one or more alkyl group or an aromatic series radical, and n is one or more numbers.

[Formula 35]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RNH(CH₂)_nNH₂ (16)

[0029] (17) The compound alkyl phosphoric ester which has the structure expressed with the following chemical formula 17 can be used. However, R is an alkyl group which contains the alkyl group or aromatic series radical of 8-20 desirably one or more carbon numbers.

[Formula 36]

RPO₄H (17)

[0030] (18) The compound alkoxy polyoxy alkyl phosphoric ester which has the structure expressed with the following chemical formula 18 can be used. However, R is an alkyl group which contains the alkyl group or aromatic series radical of 8-20 desirably one or more carbon numbers, and n is one or more numbers.

[Formula 37]

RO(CH₂CH₂O)_nPO₃H₂ (18)

[0031] (19) The compound bis-alkoxy polyoxy ARUKIRURIN acid ester which finally has the structure expressed with the following chemical formula 19 can be used. However, R is an alkyl group which contains the alkyl group or aromatic series radical of 8-20 desirably one or more carbon numbers, and n is one or more numbers.

[Formula 38]

{RO(CH₂CH₂O)}₂PO₂H (19)

[0032] In order to make an understanding of this invention easy, a nonelectrolytic plating method is explained concretely. First, after a positive type photoresist is applied on a glass plate or a silicon wafer according to a conventional method, it is exposed and developed alternatively, and the positive type photoresist layer which has a predetermined pattern is formed. Since this photoresist coat front face cannot adsorb the activator of a tin-palladium system easily as mentioned above the way things stand, it makes the compound enumerated above stick to a photoresist front face as pretreatment in this invention. This pretreatment may use independently one kind of the compound enumerated above, or may mix and use some kinds of compounds. At the time of use, the water solution which contains the compound enumerated above 0.001% to about 2% is adjusted. Or when using some compounds, the water solution which contains the organic solvent mixed to water and arbitration, such as ethyl alcohol or isopropyl alcohol, about at most 20% is adjusted. Thus, a plated object is immersed into the adjusted water solution. Or you may make it spray this water solution on a photoresist front face. Since it is dependent on concentration, temperature, etc., the time amount which this processing takes is not fixed. However, it is practical to set up the appearance conditions from which several seconds thru/or effectiveness sufficient in several minutes are acquired. When concentration is too thin, with many compounds, the surface treatment effectiveness of making the catalyst of a tin-palladium system activator sticking to homogeneity is not acquired. Moreover, it requires long duration very much and is not practical though obtained. Moreover, when concentration is too high, precipitation and micell-ization are caused with a compound and it is not practical too. In addition, addition of ethyl alcohol or isopropyl alcohol is used in order to dissolve a specific compound in water. However, the technical range of this invention is not limited, the range becomes large according to the class of immersion time amount, solution temperature, and compound etc., and 0.001% - 2% of density ranges mentioned above becomes narrow. The above-mentioned range illustrated the only practical numeric value.

[0033] After a superfluous compound solution is removed by rinsing and the photoresist front face where it pretreated with the solution of the compound enumerated previously passes through the activation by the tin-palladium system activator according to a conventional method, it is immersed in a nonelectrolytic plating organ bath. Consequently, nonelectrolytic plating is performed to homogeneity on a photoresist front face. In addition, as an activator used here, the tin-palladium system which sets a hydrochloric acid to one of the principal components is sufficient, or the tin-palladium system activator which sets salt to one of the principal components is sufficient, and it is not limited especially. In addition, after performing activation, after treatment using the accelerator or accelerator which generally consists of an acid or alkali is performed, and unnecessary tin is removed. Especially this accelerator is not limited, either and it can choose from a commercial item, a sulfuric acid, a hydrochloric acid, a sodium hydroxide, etc. suitably. In addition, it may replace with a tin-palladium system activator or a catalyst, and activation may be performed independently, using respectively the 1st tin solution of chlorination, and a palladium-chloride solution.

[0034]

[Function] Each compound which is used for pretreatment in this invention and which was enumerated previously is a surfactant suitable for surface treatment processing. These compounds have the property to adsorb on the front face of the non-conductive matter strongly. Therefore, it sticks to this surface active agent good also on the base which turns into the galvanized body in this invention, i.e., the base with which the positive type photoresist layer which has a predetermined pattern beforehand was formed. Thus, the front face of the base adsorbed in the surface active agent will be in the condition that the compatibility over a tin-palladium system activator was raised, and the palladium covered by

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the protective colloid of tin ion can be held now. Even if the above-mentioned protective colloid is finally removed with an acid or alkali by this thing, palladium is held on a base by it at stability, and a deposit, the metal, for example, the nickel, which made this the nucleus under existence of a suitable reducing agent, is attained by it.

[0035]

[Example] Hereafter, the suitable example of this invention is explained to a detail based on an experimental result.

[0036] (Example 1) This example applied this invention to production of La Stampa for optical disk manufacture, and used the Hoechst A.G. make and trade name AZ-1350 as a positive type photoresist ingredient. This photoresist ingredient is a naphthoquinonediazide system and uses as a principal component phenol system resin and the naphthoquinonediazide which is a photodegradable compound.

[0037] First, after applying above positive type photoresist AZ-1350 to the disk-like glass substrate of the ground diameter of 36cm and drying, the positive type photoresist layer which has a predetermined pattern by selection exposure and development was formed.

[0038] Next, the water solution for pretreatment was adjusted. In this example, the water solution which dissolved at a rate of 1g per l. was produced using $C_{12}H_{25}CON(CH_2CH_2O)_nH(CH_2CH_2O)_mH$ (however, n and not 0 but the sum total of m is equal to 5). This compound represents the compound expressed with the chemical formula 4 enumerated previously. the stream after the substrate which applied the positive type photoresist can be immersed in this water solution at a room temperature for 1 minute -- it washed and the superfluous surfactant molecule was removed. By this processing, the photoresist front face changed into the condition that the molecule of the above-mentioned compound or a surfactant stuck to homogeneity.

[0039] next, the inside of the mixed liquor which diluted thick solution-like the tin-palladium system activator (product [made from SHIPURE], trade name catalyst 9F) 1 section for this substrate by the concentrated-hydrochloric-acid 1 section and the pure-water 5 section -- a room temperature -- for 1 minute -- being immersed -- a stream -- it washed.

[0040] furthermore, the inside of the mixed liquor which diluted the acid accelerator (product [made from SHIPURE], trade name accelerator 19) 1 section with the pure-water 5 section in order to remove the protective colloid of the above-mentioned tin ion and to make only palladium stick to a photoresist front face -- a room temperature -- 30 seconds -- being immersed -- a stream -- it washed. Here, the above-mentioned tin-palladium system activator changed into the condition that palladium stuck to homogeneity by acid accelerator processing which adheres and follows homogeneity over the whole front face, without being flipped by the positive type photoresist layer.

[0041] This substrate was immersed for 1 minute into (35-40 degrees C of bath temperature) the plating bath tub which filled non-electrolyzed nickel-plating liquid (the product made from SHIPURE, trade name NIPOJITTO 468). Thereby, in the substrate front face, the nickel coat with a thickness of 0.03-0.3 micrometers deposited in homogeneity also including the front face of a positive type photoresist layer. This nickel coat did not exfoliate in the subsequent electrocasting process.

[0042] (Example 2) as a positive type photoresist ingredient -- Tokyo -- adaptation -- shrine make and trade name OFPR-800 were used, and also the sample was produced like the above-mentioned example 1. Also in this case, the good nickel coat was obtained.

[0043] (Example 3) The same effectiveness was acquired even if it used the salt type tin-palladium system activator by Okuno Drug industry instead of catalyst 9F and the accelerator 19 made from SHIPURE which were used in the example 1 mentioned above. In the water solution which diluted OPC-80 catalyst M50ml and 250g of salt of the Okuno drug industry with water instead of catalyst 9F, and was specifically made into 1l., it was immersed for 2 minutes and the substrate was rinsed. Then, it was immersed in the water solution of the OPC555 accelerator M of the Okuno drug industry for 1 minute instead of the accelerator 19 made from SHIPURE. The concentration of this water solution dissolves 100ml of accelerators per 1l. of pure water. When it was immersed in non-electrolyzed nickel-plating liquid NIPOJITTO 468 mentioned above for 1 minute at 40 degrees C after rinsing, the uniform nickel coat was able to be obtained.

[0044] (Example 4) Lowered [1.] the concentration of the compound water solution used for pretreatment in 0.01g /, and immersion time amount was extended in 10 minutes, and also conditions were made the same as that of an example 1, and the sample was produced. Also in this case, the uniform nickel coat was able to be formed on the photoresist.

[0045] (Example 5) Next, about the compound for pretreatment enumerated to the left column of the following table 1, the same processing as an example 1 was performed, and the sample was produced. Also when which compound was used, finally on the photoresist layer, the uniform nickel coat has been formed. In addition, the concrete compound of the left column displays on the right column among Table 1 by making into a chemical formula number structure corresponding to the compound group which is represented respectively and which were enumerated previously. It was not restricted to the represented concrete compound, but all the matter contained in the compound group enumerated

THIS PAGE BLANK (USPTO)

previously is equipped with the effective surface treatment function. In addition, it became clear by the experimental result that all the things that have the structure expressed with the chemical formula 1 enumerated previously thru/or 19 also about the compound which was not concretely mentioned to this table 1 are equipped with the outstanding surface treatment function.

[Table 1]

化学式 8	NNジメチルアクリルアミド
化学式 9	セチルピリジニウムクロライド
化学式 10	塩化コリン
化学式 11	N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン
化学式 12	γ-アミノプロピルジメチルトリメトキシシラン
化学式 6	$C_{12}H_{25}N^+(CH_2CH_2O)_nH(CH_2CH_2O)_mH$ $n \neq 0$ $m \neq 0$ $n+m=2 \sim 5$
化学式 13	$C_{12}H_{25}(CH_3)N^+(CH_2CH_2O)_nH(CH_2CH_2O)_mH \cdot Cl^-$ $n \neq 0$ $m \neq 0$ $n+m=5$
化学式 15	$\begin{array}{c} (CH_2)_nOH \\ \\ C_{12}H_{25}C \text{---} N \text{---} CH_2 \text{---} COONa \\ \quad \\ N-CH_2 \quad CH_2 \end{array}$ $n=2$ $m=1$
化学式 16	$C_{12}H_{25}NHC_3H_7NH_2$
化学式 3	$C_{12}H_{25}CONH(C_2H_4O)_nSO_3Na$ $n=2$
化学式 17	$C_8H_{17}PO_4K$
化学式 18	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nPO_3Na_2$ $n=2$
化学式 19	$(C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_n)_2PO_2Na$ $n=2$ $m=2$

[0046] (Example 6) When the same processing as an example 1 was performed about two compounds shown in the following table 2 using the water solution added to 1l. of pure water after melting 1g to isopropyl alcohol 20g, respectively, the nickel coat uniform on a photoresist layer was obtained.

[Table 2]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$	$n \neq 0 \quad m \neq 0$ $n + m = 2 \sim 5$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{HX}^-$	$n \neq 0 \quad m \neq 0$ $n + m = 5$

[0047] (Example of a comparison) Although the same experiment as the above-mentioned example 1 was conducted without using any surfactants, and the nickel coat was formed in the outcrop of a glass substrate, a nickel coat was not formed in the front face of a positive type photoresist layer at all. Furthermore, concentration of a tin-palladium system activator (the product made from SHIPURE, trade name catalyst 9F) Although the experiment respectively same about the case where concentration of non-electrolyzed nickel-plating liquid (the product made from SHIPURE, trade name NIPOJITTO 468) is made into twice the example 1 was conducted when it considered as the twice of an example, and 3 times, and concentration of concentrated hydrochloric acid was made into twice the example 1 and, the nickel coat was formed in the front face of a positive type photoresist layer at all at neither of the cases. Therefore, in order to perform uniform non-electrolyzed nickel plating on the front face of the substrate which has the above positive type photoresist layers, it is clear that conditioning by the surfactant is indispensable.

[0048] In addition, in the above each example and example of a comparison, although explanation on condition of production of La Stampa for optical disk manufacture was performed, this invention is not limited to this and may be widely applied as an approach of performing nonelectrolytic plating on a positive type photoresist layer. Metallic coating is not restricted to nickel, either and can be applied to others.

[0049] [Effect of the Invention] If the nonelectrolytic plating approach of this invention is applied so that clearly also from the above explanation, uniform nonelectrolytic plating can be performed on the substrate which has the positive type photoresist layer beforehand formed in the predetermined pattern. And productivity of this invention is good at a cheap facility, and it can be carried out with high dependability. If this invention is applied to production of La Stampa for for example, optical disk manufacture, it is effective in La Stampa with the high dependability which reflected detailed patterns, such as a signal pit, faithfully being economically producible.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-214547

(43)Date of publication of application : 24.08.1993

(51)Int.Cl.

C23C 18/18
G11B 7/26

(21)Application number : 04-042082

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 31.01.1992

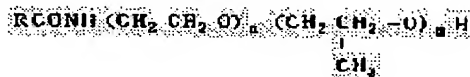
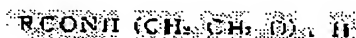
(72)Inventor : TSUCHIYA MASAO

(54) ELECTROLESS PLATING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To deposit a uniform metallic film on the surface of a photo-resist by treating the photo-resist surface with a soln. of specified compds., then making a catalyst adsorbed on the surface and dipping the photo-resist in an electroless plating bath.

CONSTITUTION: A substrate coated with a photo-resist is dip-coated by using a soln. of the compd. having a structure shown by formula I. In formula I, R is a 1 or more than 1C, preferably 8 to 20C alkyl group or an alkyl group having an aromatic group, and n is ≥ 1 or preferably 2 to 5. The coated substrate is then treated with a tin-palladium activator to make a catalyst adsorbed on the photo-resist surface. The resulting substrate is then dipped in a electroless plating bath to deposit a metallic film of Ni, etc., on the photo-resist surface. A propylene oxide or ethylene oxide-propylene oxide copolymer-containing compound shown by formula II instead of ethylene-oxide in the structure of the compd. of formula I is also available for dip-coating the substrate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

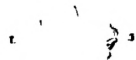
[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-214547

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/18				
G 1 1 B 7/26	5 0 1	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 13 頁)

(21)出願番号 特願平4-42082

(22)出願日 平成4年(1992)1月31日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 土谷 雅夫

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74)代理人 弁理士 高橋 光男

(54)【発明の名称】 無電解めっき方法

(57)【要約】

【目的】 均一な無電解めっきを施す為に有効な前処理方法の提供を目的とする。

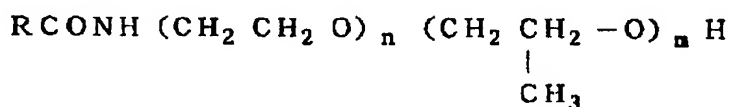
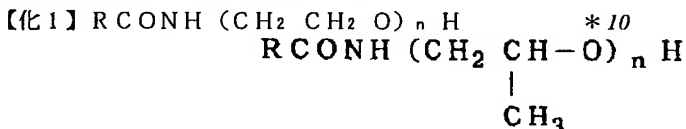
【構成】 予めポジ型フォトレジストを塗布した基体の表面に無電解めっきを施す場合、該フォトレジスト表面を特定の化合物例えばN-ポリオキシアルキルアルキルアミドの溶液で前処理する。続いて、錫-パラジウム系活性剤で処理し該フォトレジスト表面に触媒を吸着させる。しかる後、無電解めっき浴に浸漬し、該フォトレジスト表面に金属皮膜を析出させる。

1

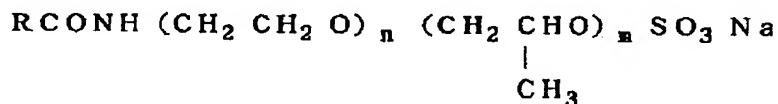
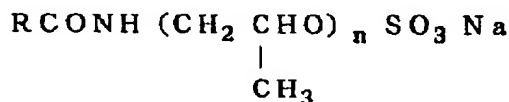
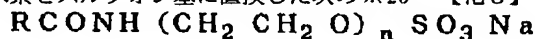
2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 予めポジ型フォトレジストを塗布した基体の表面に無電解めっきを施す方法であって、該フォトレジスト表面を以下に示す構造式を有する化合物の内から選ばれた 1 つ又は複数の化合物の溶液で前処理した後、錫-パラジウム系活性剤で処理し該フォトレジスト表面に触媒を吸着させ、しかる後無電解めっき浴に浸漬し、該フォトレジスト表面に金属被膜を析出させる事を特徴とする無電解めっき方法。(1)

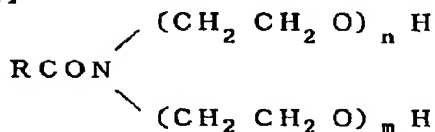


(3) 上記 (1) 又は (2) の構造式中アルキルオキサイドに付随している水素をスルホン基に置換した次の※20 【化 3】 ※構造式を有する化合物。



(4)

【化 4】



の構造式を有する化合物。但し R は炭素数 1 以上望まし

*の構造式を有する化合物。但し R は炭素数 1 以上望ましくは 8 以上 20 以下のアルキル基、又は芳香族基を有するアルキル基であり、n は 1 以上望ましくは 2~5 の数である。

(2) 上記 (1) の構造式中エチレンオキサイドの代りにプロピレンオキサイド又はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体を用いた次の構造式を有する化合物。

【化 2】

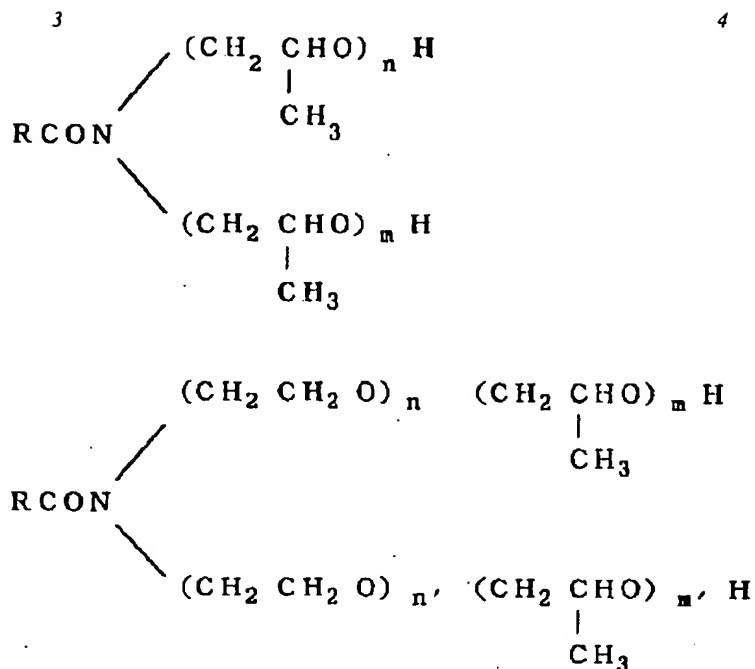
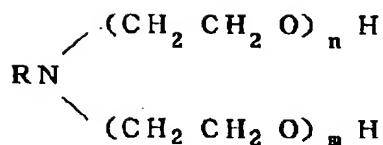
くは 8~20 のアルキル基もしくは芳香族基を含むアルキル基であり、n 及び m は 1 以上の数である。

(5) 上記 (4) の構造式中エチレンオキサイドの代りにプロピレンオキサイドもしくはエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体を用いた次の構造式を有する化合物。

【化 5】

(3)

特開平5-214547

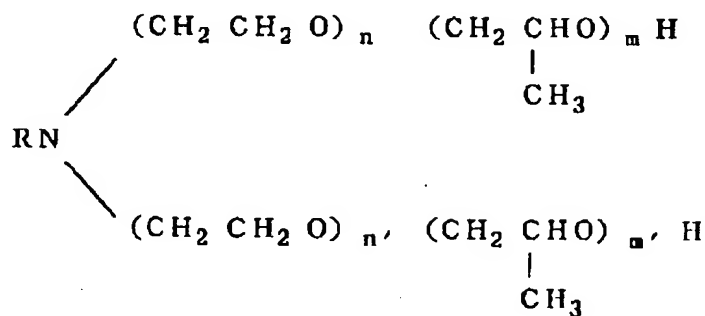
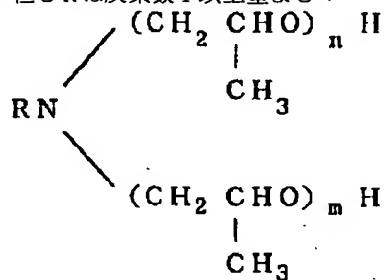
(6)
【化6】

*くは8~20のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、n及びmは1以上の数である。

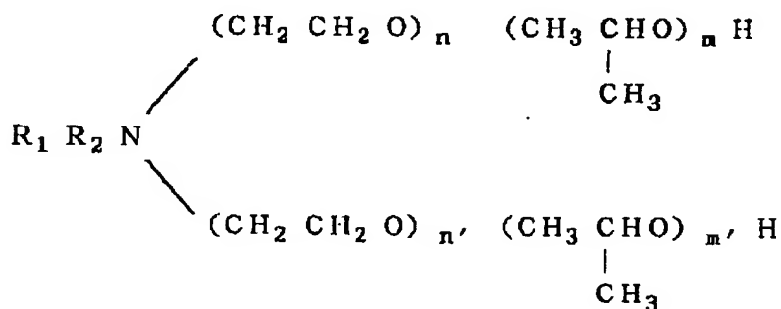
(7) 上記(6)の構造式中エチレンオキシドの代りにプロピレンオキシド又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体を用いた次の構造式を有する化合物。

【化7】

の構造式を有する化合物。但しRは炭素数1以上望まし*

(8)
【化8】 $\text{R}_1 \text{ CONR}_2 \text{ R}_3$

の構造式を有する化合物。但し $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は炭素数1以上のアルキル基である。

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{R} \cdot \text{X}^-$$
$$R_1 R_2 R_3 N^+ (CH_2 CH_2 O)_n H X^-$$
$$R_1 R_2 N^+ (CH_2 CH_2 O)_n H (CH_2 CH_2 O)_m HX^-$$
$$R_1 R_2 N^+ (CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CHO})_n H (CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CHO})_m HX^-$$

$$\begin{array}{c}
 \text{R}-\text{C} \text{ --- } \text{N} \begin{array}{l} \text{--- } (\text{CH}_2)_n \text{OH} \\ \text{--- } (\text{CH}_2)_m \text{COOH} \end{array} \\
 \parallel \quad \quad | \\
 \text{N} \quad \quad \text{CH}_2 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{CH}_2
 \end{array}$$

【化 1 3】

【化 1 4】

50 【化17】 RPO_4H

の構造式を有する化合物。但しRは炭素数1以上望ましくは8~20のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基である。

(18)

【化18】 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{PO}_3\text{H}_2$

の構造式を有する化合物。但しRは炭素数1以上望ましくは8~20のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、nは1以上の数である。

(19)

【化19】 $\{\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\}_2\text{PO}_2\text{H}$

の構造式を有する化合物。但しRは炭素数1以上望ましくは8~20のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、nは1以上の数である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は無電解めっき方法に関し、例えば所定のパタンを有するポジ型フォトレジスト膜が形成されている基体に対して無電解ニッケルメッキを施す方法に関する。より詳しくは、無電解めっき処理に先立ち行なわれる前処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】無電解めっき法は、陰極表面における金属の電気化学的な還元反応に基く電解めっきと異なり、溶液に含まれている還元剤によって金属イオンを還元する事により、被めっき体の表面に自己触媒的に金属もしくは合金を析出させる方法である。

【0003】この無電解めっき法は適当な触媒を吸着させる事により絶縁物の表面にも金属を析出させる事ができ、様々な技術分野に適用されている。例えば、プリント回路における回路パタンの形成やスルーホールめっき、ハードディスク用アルミニウム系基板上における非磁性下地膜の形成、コンピュータ筐体の電磁波シールド等に應用されている。

【0004】特に、光ディスクを製造する為の原盤（スタンパ）作製も、有力な適用分野の1つである。光ディスクの一般的な原盤作製工程においては、まず研磨したガラス板等からなる基板の上にフォトレジストを塗布し、レーザ光の選択照射及び現像により信号ビットやガイド溝等の所定のパタンを有するフォトレジスト層を形成する。続いて、導体化処理及び電鍍処理を経てメタルマスタを作製する。このメタルマスタを直接射出成形機にセットしスタンパとして使用する事ができる。無電解めっき法は上述した導体化処理に適用されており、非導電性のフォトレジスト層の表面に金属被膜を形成して導電性を付与し、電鍍処理を可能としている。

【0005】無電解めっき法により析出され得る金属としては銀、銅及びニッケル等の幾つかの種類が知られている。例えば、上述した光ディスクの原盤作製工程における導体化処理においては、ピンホール等の欠陥が少なく硬度の大きな金属被膜が得られるニッケルが有効であ

る。

【0006】ところで、一般に非金属の表面に無電解めっき法により金属被膜を形成するには、その前処理として表面に金属の析出反応の開始点となる触媒を吸着させておき、これを核として金属を析出させる方法が取られる。所謂活性化処理である。従って、触媒をいかに吸着させるかという事が無電解めっきの前処理として最重要事項となる。

【0007】

10 【発明が解決しようとする課題】例えばニッケル等を析出させる場合、上述した触媒としてはパラジウムのコロイドを吸着させるのが一般的である。近年、このパラジウムの核を吸着させる為錫とパラジウムの両者を含む溶液、所謂キャタリストと呼ばれる錫-パラジウム系活性剤が使用されている。このキャタリスト中では、パラジウムは錫イオンの保護コロイドに被覆された状態で存在しており沈澱物を生じにくいという利点がある。

【0008】しかしながら、このキャタリストを用いればどのような表面でも活性化できるという訳ではない。例えば、ABS樹脂の射出成形品の場合、このままではパラジウムのコロイドは吸着しにくいので、硫酸-クロム酸混合液等でその表面を軽くエッチングする必要がある。このエッチング処理により非常に微細な凹凸が表面に生じ触媒の吸着性が改善される。

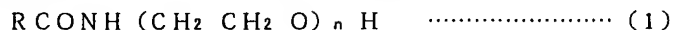
【0009】又、前述した光ディスクの原盤作製工程においても、ポジ型フォトレジスト層の表面に何の処理も施さない場合には、例え前述した錫-パラジウム系活性剤を施しても表面への触媒の吸着量が少なく、全面均一な金属被膜を得る事は困難である。この為、上述した硫酸-クロム酸混合液を用いたエッチング処理を施す事も考えられる。しかしながら、ポジ型フォトレジストの耐薬品性は一般にそれ程強くない為、容易に剥離したり溶解して均一なエッチングは困難である。加えて、光ディスクの原盤作製に用いられるフォトレジストあるいは半導体製造に用いられるフォトレジストは非常に微細なパタンを有しており、エッチング処理を施すとこの微細パタンが損傷する惧れがあり好ましくない。

【0010】従って、フォトレジスト表面に上述した損傷等を与えずに触媒の吸着を容易にする為の前処理あるいは表面改質処理が重要であり、本発明はその為に有効な手段を提供する事を目的とする。

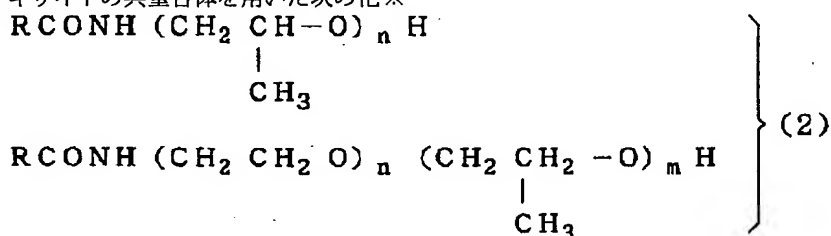
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は上述した目的を達成する為に検討を行なった結果、ポジ型フォトレジストの表面を特定の分子構造を有する化合物を含む溶液で前処理する事により、ポジ型フォトレジストの表面にも錫-パラジウム系活性剤による活性化を容易に行なう事ができ、均一な無電解めっきが可能になる事を見出した。本発明にかかる無電解めっきの前処理方法はこの知見に基いて提案されたものである。即ち、予め所定の

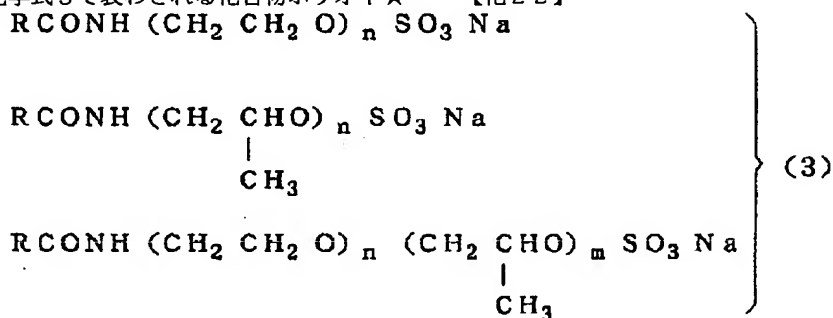
パタンが形成されたポジ型フォトレジストの表面を以下に列挙する化合物の内の少なくとも1つを含む溶液中に浸漬し、又はスプレー等の方法で塗布した後水洗する。引き続き、塩酸を主成分とする錫-パラジウム系活性剤又は食塩を主成分とする錫-パラジウム系活性剤で処理し水洗する。さらに、所定の酸又はアルカリで当該表面を処理し不要の錫分を除いた後、無電解めっき浴槽に前述したフォトレジストの形成された基板を浸漬し、金属被膜を均一に析出する事を特徴とするものである。 *



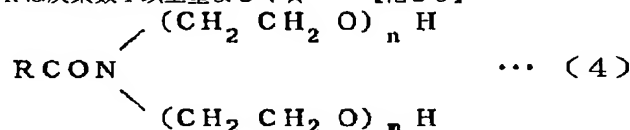
【0014】(2) 上記の化学式1中、エチレンオキサイドの代りにプロピレンオキサイド又はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体を用いた次の化※



【0015】(3) 上記の化学式1又は化学式2において、アルキルオキサイドに付随している水素をスルホン基に置換した次の化学式3で表わされる化合物ポリオキ★



【0016】(4) 次の化学式4で表わされる構造を有する化合物NNビスポリオキシアルキルアルキルアミドを用いる事もできる。但し、Rは炭素数1以上望ましく☆



【0017】(5) 上記の化学式4中、エチレンオキサイドの代りにプロピレンオキサイドもしくはエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体を用いた次

*【0012】上述した前処理あるいは表面改質処理に適した化合物は19種類程あり以下に列挙する。

【0013】(1) まず第1に次の化学式1で表わされる構造を有する化合物N-ポリオキシアルキルアルキルアミドが挙げられる。但し、化学式1中Rは炭素数1以上望ましくは8以上20以下のアルキル基、又は芳香族基を有するアルキル基であり、nは1以上望ましくは2~5の数である。

【化20】

※学式2で表わされ化合物も有用である。

【化21】

★シアルキルアルキルアミドサルフォネートを用いる事もできる。

【化22】

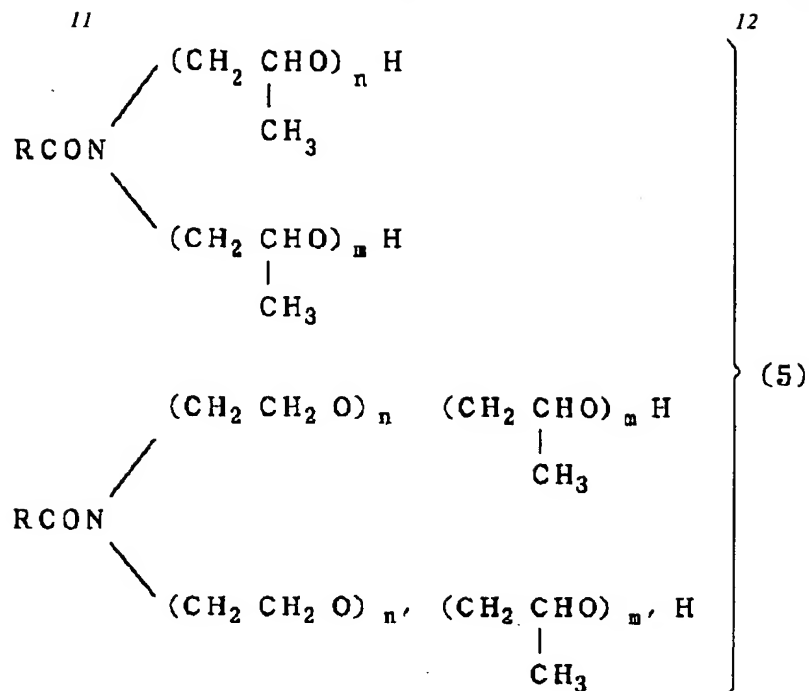
☆は8~20のアルキル基もしくは芳香族基を含むアルキル基であり、n及びmは1以上の数である。

【化23】

の化学式5で表わされる化合物を用いる事もできる。

【化24】

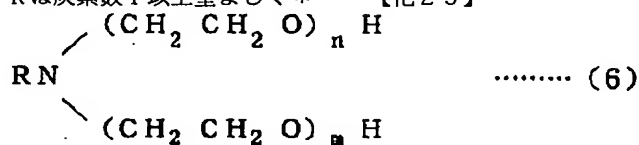
(7)



【0018】(6) 次の化学式6で表わされる構造を有する化合物NNビスポリオキシアルキルアルキルアミンを用いる事ができる。但し、Rは炭素数1以上望ましく*

*は8~20のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、n及びmは1以上の数である。

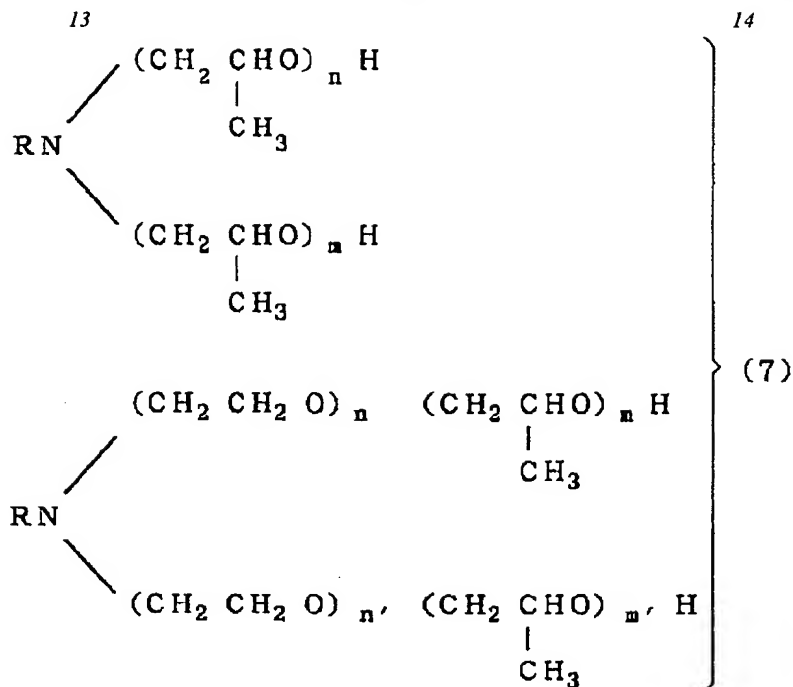
【化25】



【0019】(7) 上述の化学式6中、エチレンオキシドの代りにプロピレンオキシド又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体を用いた次の化

30 学式7で表わされる化合物を用いる事ができる。

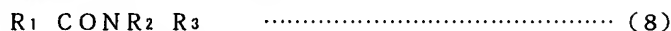
【化26】



【0020】(8) 次の化学式8で表わされる構造を有する化合物NNジアルキルアルキルアミドを用いる事ができる。但し、R₁ ~ R₃ は炭素数1以上のアルキル基*

*である。

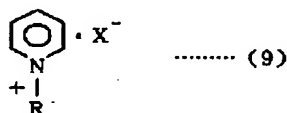
【化27】



【0021】(9) 次に示す化学式9で表わされる構造を有する化合物アルキルピリジニウムハライドを用いる事ができる。但し、Rは炭素数1以上のアルキル基である。

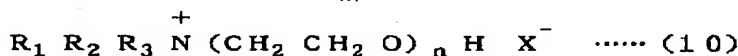
※【0022】(10) 次の化学式10で表わされる構造を有する化合物トリアルキルポリオキシアルキルアミンハライドを用いる事ができる。但し、R₁ ~ R₃ は炭素数1以上のアルキル基であり、nは1以上の数であり、Xはハロゲンである。

【化28】



30 【化29】

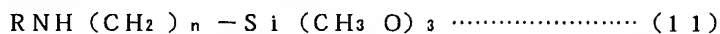
※



【0023】(11) 次の化学式11で表わされる構造を有する化合物アミノアルキルシランを用いる事ができる。但し、Rは水素又はアミノ基を有するアルキル基で★40

★あり、nは1以上の数である。

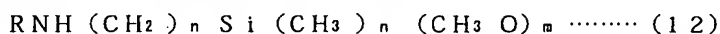
【化30】



【0024】(12) 次の化学式12で表わされる構造を有する化合物を用いる事ができる。但し、化学式12中Rは水素もしくはアミノ基を有するアルキル基である ☆

☆あり、nは1もしくは2の数であり、mはnが1の時は2又nが2の時は1となる数である。

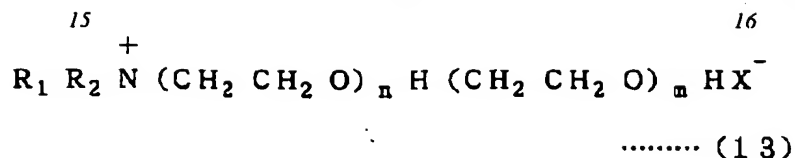
【化31】



【0025】(13) 次の化学式13で表わされる構造を有する化合物NNビスポリオキシアルキルNNジアルキルアミンハライドを用いる事ができる。但し、化学式13中、R₁ 及びR₂ は炭素数1以上のアルキル基又は

芳香族基であり、Xはハロゲンであり、n及びmは1以上の数である。

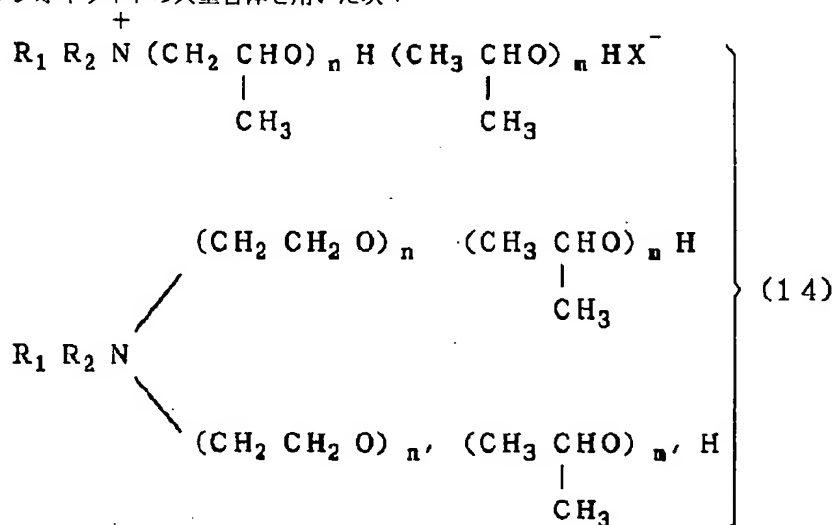
【化32】



【0026】(14) 上記の化学式13中、エチレンオキサイドの代りにプロピレンオキサイド又はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体を用いた次*

*の化学式14で表わされる化合物を用いる事もできる。

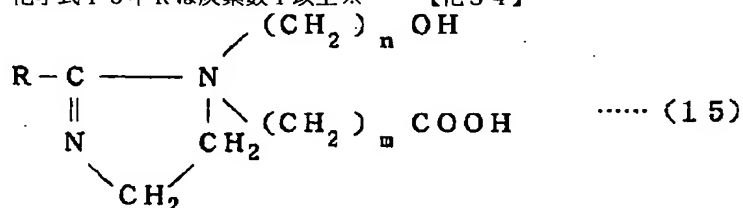
【化33】



【0027】(15) 次の化学式15で表わされる構造を有する化合物アルキルベンザルコニウムベタインを用いる事ができる。但し、化学式15中Rは炭素数1以上※

※望ましくは8~20のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、n及びmは1以上の数である。

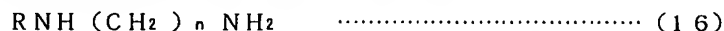
【化34】



【0028】(16) 次の化学式16で表わされる構造を有する化合物Nアルキルアルキルジアミンを用いる事ができる。但し、化学式16中Rは炭素数1以上のアル★

★キル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、nは1以上の数である。

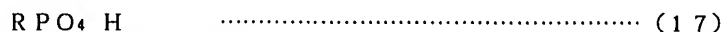
【化35】



【0029】(17) 次の化学式17で表わされる構造を有する化合物アルキルリン酸エステルを用いる事ができる。但し、Rは炭素数1以上望ましくは8~20のアル★

40 ☆ルキル基又は芳香族基を含むアルキル基である。

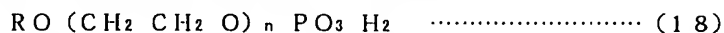
【化36】



【0030】(18) 次の化学式18で表わされる構造を有する化合物アルコキシポリオキシアルキルリン酸エステルを用いる事ができる。但し、Rは炭素数1以上望◆

◆ましくは8~20のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、nは1以上の数である。

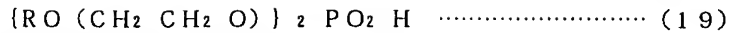
【化37】



【0031】(19) 最後に、次の化学式19で表わされる構造を有する化合物ビスアルコキシポリオキシアルキルリン酸エステルを用いる事ができる。但し、Rは炭

素数1以上望ましくは8~20のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、nは1以上の数である。

50 【化38】



【0032】本発明の理解を容易にする為に、無電解めっき法を具体的に説明する。まず、ポジ型フォトレジストは常法に従ってガラス板又はシリコンウェハ上に塗布された後、選択的に露光及び現像され、所定のパターンを有するポジ型フォトレジスト層が形成される。このフォトレジスト被膜表面は、このままでは上述の様に錫-パラジウム系の活性剤を吸着しにくいので、本発明では上記に列挙した化合物をフォトレジスト表面に前処理として吸着させる。この前処理は上記に列挙した化合物の1種類を単独で使用しても良いし、あるいは数種類の化合物を混合して使用しても良い。使用時には上記に列挙した化合物を0.001%~2%程度含む水溶液を調整する。あるいは、一部の化合物を用いる場合、エチルアルコール又はイソプロピルアルコール等の水と任意に混合する有機溶剤を多くとも20%程度含む水溶液を調整する。この様に調整された水溶液中に被めっき物を浸漬する。あるいは、該水溶液をフォトレジスト表面に吹き付ける様にしても良い。この処理に要する時間は濃度や温度等に依存するので一定ではない。しかしながら、数秒ないし数分で十分な効果が得られる様条件を設定する事が実用的である。濃度が薄すぎる場合、多くの化合物では錫-パラジウム系活性剤の触媒を均一に吸着させるだけの表面改質効果が得られない。又、得られるとしても非常に長時間を要し実用的ではない。又、濃度が高すぎる場合には、化合物によって沈澱やミセル化を起しやはり実用的ではない。なお、エチルアルコールやイソプロピルアルコールの添加は特定の化合物を水に溶解させる為に用いられるものである。しかしながら、上述した濃度範囲0.001%~2%は本発明の技術的範囲を限定するものではなく、浸漬時間、液温、化合物の種類等によりその範囲は広くもなり狭くもなるものである。上記範囲は単に実用的な数値を例示したにすぎない。

【0033】先に列挙された化合物の溶液で前処理を施されたフォトレジスト表面は水洗により過剰の化合物溶液が除去された後、常法に従って錫-パラジウム系活性剤による活性化処理を経た後、無電解めっき浴槽に浸漬される。この結果、フォトレジスト表面に均一に無電解めっきが施される。なお、ここで用いられた活性剤としては、塩酸を主成分の1つとする錫-パラジウム系でも良く、あるいは食塩を主成分の1つとする錫-パラジウム系活性剤でも良く、特に限定されるものではない。なお、活性化処理を施した後、一般に酸又はアルカリ等からなる促進剤又はアクセラレータを用いた後処理が行なわれ、不要の錫が除去される。この促進剤も特に限定されるものではなく、市販品や、硫酸、塩酸、水酸化ナトリウム等から適当に選択する事ができる。加えて、錫-パラジウム系活性剤あるいはキャタリストに代えて、塩化第1錫溶液と塩化パラジウム溶液を各々独立に用いて活性化処理を行なっても良い。

【0034】

【作用】本発明において前処理用に用いられる先に列挙した化合物は何れも表面改質処理に適した界面活性剤である。これらの化合物は非導電性物質の表面に強く吸着する性質を有している。従って、かかる界面活性剤は本発明において被めっき体となる基体、即ち予め所定のパターンを有するポジ型フォトレジスト層が形成された基体上にも良好に吸着する。この様に界面活性剤が吸着された基体の表面は、錫-パラジウム系活性剤に対する親和性が高められた状態となり、錫イオンの保護コロイドに被覆されたパラジウムを保持する事ができる様になる。この事により、最終的に上記保護コロイドが酸もしくはアルカリにより除去されても、パラジウムが安定に基体上に保持され、適当な還元剤の存在下でこれを核とした金属例えばニッケルの析出が可能となる。

【0035】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例を実験結果に基づいて詳細に説明する。

【0036】(実施例1)本実施例は、本発明を光ディスク製造用のスタンパの作製に適用したものであり、ポジ型フォトレジスト材料としてヘキスト社製、商品名AZ-1350を使用した。このフォトレジスト材料はナフトキノンジアジド系であり、フェノール系樹脂と光分解性化合物であるナフトキノンジアジドとを主成分とする。

【0037】まず、研磨した36cm径のディスク状ガラス基板に、上記のポジ型フォトレジストAZ-1350を塗布し乾燥した後、選択露光及び現像により所定のパターンを有するポジ型フォトレジスト層を形成した。

【0038】次に、前処理用の水溶液を調整した。本実施例では、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ (但しn及びmは0ではなく合計が5に等しい)を用い、1リットル当たり1グラムの割合で溶解した水溶液を作製した。この化合物は先に列挙した化学式4で表わされる化合物を代表するものである。ポジ型フォトレジストを塗布した基板を1分間室温でこの水溶液に浸漬し得た後、流水洗浄を行なって過剰な界面活性剤分子を除去した。この処理により、フォトレジスト表面は均一に上記化合物あるいは界面活性剤の分子が吸着した状態になった。

【0039】次に、この基板を濃厚溶液状の錫-パラジウム系活性剤(シプレー社製、商品名キャタリスト9F)1部を濃塩酸1部と純水5部により希釈した混合液中に室温で1分間浸漬し、流水洗浄を行なった。

【0040】さらに、上記錫イオンの保護コロイドを除去してパラジウムのみをフォトレジスト表面に吸着させる為に、酸促進剤(シプレー社製、商品名アクセラレータ19)1部を純水5部で希釈した混合液中に室温で30秒浸漬し、流水洗浄を行なった。ここで、上記錫-パ

19

ラジウム系活性剤はポジ型フォトレジスト層に弾かれる事なく、表面全体に渡って均一に付着し、続く酸促進剤処理により均一にパラジウムが吸着した状態になった。

【0041】かかる基板を、無電解ニッケルめっき液（シプレー社製、商品名ニボジット468）を満しためっき浴槽中（浴温35～40℃）に1分間浸漬した。これにより、ポジ型フォトレジスト層の表面も含めて基板表面には厚さ0.03～0.3μmのニッケル被膜が均一に析出した。このニッケル被膜はその後の電鍍工程においても剥離する事はなかった。

【0042】（実施例2）ポジ型フォトレジスト材料として東京応化社製、商品名OFPR-800を使用した他は、上述の実施例1と同様にサンプルを作製した。この場合にも良好なニッケル被膜が得られた。

【0043】（実施例3）上述した実施例1において用いられたシプレー社製のキャタリスト9Fとアクセレータ19の代りに奥野製薬工業（株）製の食塩タイプ錫-パラジウム系活性剤を用いても同じ効果が得られた。具体的には、キャタリスト9Fの代りに奥野製薬工業のOPC-80キャタリストM50mlと食塩250gを水で希釈し1リットルにした水溶液に基板を2分間浸漬し水洗した。続いて、シプレー社製のアクセレータ19の代りに、奥野製薬工業のOPC555アクセレータMの水溶液に1分間浸漬した。この水溶液の濃度は純水

20

1リットル当りアクセレータを100ml溶解したものである。水洗後、上述した無電解ニッケルめっき液ニボジット468に40℃で1分間浸漬したところ均一なニッケル被膜を得る事ができた。

【0044】（実施例4）前処理に用いられた化合物水溶液の濃度を0.01g/リットルに下げ且つ浸漬時間を10分間に延長した他、条件を実施例1と同一にしてサンプルを作製した。この場合にもフォトレジスト上に均一なニッケル被膜を形成する事ができた。

10 【0045】（実施例5）次に、以下の表1の左欄に列挙する前処理用化合物について、実施例1と同様の処理を行ないサンプルを作製した。何れの化合物を用いた場合にも、最終的にフォトレジスト層上には均一なニッケル被膜が形成できた。なお表1中、左欄の具体的な化合物が各々代表する先に列挙した化合物群に対応する構造を化学式番号として右欄に表示しておく。代表した具体的な化合物に限られず、先に列挙した化合物群に含まれる物質は全て有効な表面改質機能を備えている。なお、
20 この表1に具体的に挙げなかった化合物についても、先に列挙した化学式1ないし19で表わされる構造を有するものは全て優れた表面改質機能を備えている事が実験結果により明らかになった。

【表1】

化学式 8	NNジメチルアクリルアミド
化学式 9	セチルピリジニウムクロライド
化学式 10	塩化コリン
化学式 11	N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン
化学式 12	γ-アミノプロピルジメチルメトキシシラン
化学式 6	$C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2O)_nH(CH_2CH_2O)_mH$ $n \neq 0$ $m \neq 0$ $n+m=2 \sim 5$
化学式 13	$C_{12}H_{25}(CH_3)^+N^+(CH_2CH_2O)_nH(CH_2CH_2O)_mH \cdot Cl^-$ $n \neq 0$ $m \neq 0$ $n+m=5$
化学式 15	$C_{12}H_{25}C(=N-CH_2-CH_2-N(CH_2)_nOH)COONa$ $n=2$ $m=1$
化学式 16	$C_{12}H_{25}NHC_3H_6NH_2$
化学式 3	$C_{12}H_{25}CONH(C_2H_4O)_nSO_3Na$ $n=2$
化学式 17	$C_8H_{17}PO_4K$
化学式 18	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nPO_3Na_2$ $n=2$
化学式 19	$(C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_n)_2PO_2Na$ $n=2$ $m=2$

【0046】(実施例6)以下の表2に示す化合物2点について、それぞれ1gをイソプロピルアルコール20gに溶かした後純水1リットルに加えた水溶液を用いて*40

*実施例1と同様の処理を行なったところ、フォトレジスト層の上に均一なニッケル被膜が得られた。

【表2】

$C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2O)_nH(CH_2CH_2O)_mH$	$n \neq 0$ $m \neq 0$ $n+m=2 \sim 5$
$C_{12}H_{25}N^+(CH_2CH_2O)_nH(CH_2CH_2O)_mHX^-$	$n \neq 0$ $m \neq 0$ $n+m=5$

【0047】(比較例)いかなる界面活性剤も使用せず、上述の実施例1と同様の実験を行なったが、ガラス

50 基板の露出部にはニッケル被膜が形成されたものの、ボジ型フォトレジスト層の表面には全くニッケル被膜が形

成されなかった。さらに、錫-パラジウム系活性剤（シプレー社製、商品名キャタリスト 9 F）の濃度を実施例の 2 倍及び 3 倍とした場合、濃塩酸の濃度を実施例 1 の 2 倍とした場合、及び無電解ニッケルめっき液（シプレー社製、商品名ニポジット 468）の濃度を実施例 1 の 2 倍とした場合についてそれぞれ同様の実験を行なったが、何れの場合にもポジ型フォトレジスト層の表面にはニッケル被膜が全く形成されなかった。従って、上述の様なポジ型フォトレジスト層を有する基板の表面に均一な無電解ニッケルめっきを行なう為には、界面活性剤による予備処理が必須である事が明らかである。

【0048】なお、以上の各実施例及び比較例においては、光ディスク製造用のスタンプの作製を前提とした説明を行なったが、本発明はこれに限定されるものではな

く、ポジ型フォトレジスト層上に無電解めっきを施す方法として広く適用され得るものである。金属被覆もニッケルに限られるものではなく他にも適用可能である。

【0049】

【発明の効果】以上の説明からも明らかな様に、本発明の無電解めっき方法を適用すれば、予め所定のパターンに形成されたポジ型フォトレジスト層を有する基板上に均一な無電解めっきを施す事ができる。しかも、本発明は安価な設備にて生産性良く、高い信頼性をもって実施する事が可能である。本発明を例えば光ディスク製造用のスタンプの作製に適用すれば、信号ビット等の微細なパターンを忠実に反映した信頼性の高いスタンプを経済的に作製する事ができるという効果がある。

10

THIS PAGE BLANK (USPTO)